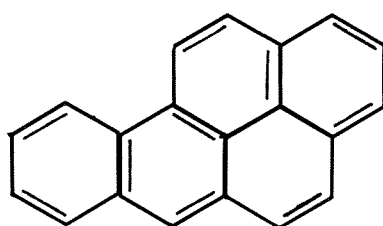




O-91149

PAH i sedimenter
utenfor Elkem Fiskaa,
Kristiansand
1991



NIVA - RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning



NIVA

Prosjektnr.: O-91149	Undernr.:
Løpenr.: 2753	Begr. distrib.:

Hovedkontor Postboks 69, Korsvoll 0808 Oslo 8 Telefon (47 2) 23 52 80 Telefax (47 2) 95 21 89	Sørlandsavdelingen Televeien 1 4890 Grimstad Telefon (47 41) 43 033 Telefax (47 41) 44 513	Østlandsavdelingen Rute 866 2312 Ottestad Telefon (47 65) 76 752 Telefax (47 65) 78 402	Vestlandsavdelingen Breiviken 5 5035 Bergen - Sandviken Telefon (47 5) 95 17 00 Telefax (47 5) 25 78 90	Akvaplan-NIVA AS Søndre Tollbugate 3 9000 Tromsø Telefon (47 83) 85 280 Telefax (47 83) 80 509
--	---	--	--	---

Rapportens tittel: PAH i sedimenter utenfor Elkem Fiskaa, Kristiansand, 1991	Dato: 20.6.1992	Trykket: NIVA 1992
	Faggruppe: Industriforurensninger	
Forfatter(e): Kristoffer Næs	Geografisk område: Vest-Agder	
	Antall sider: 44	Opplag:

Oppdragsgiver: Elkem Fiskaa	Oppdragsg. ref. (evt. NTNf-nr.):
--------------------------------	----------------------------------

Ekstrakt: Innsamling og analyse av sedimentprøver i 1991 hadde som formål å gi en grov tilstandsbeskrivelse av PAH (polysykliske aromatiske hydrokarboner)-konsentrasjonen i sedimentene i nærområdet til Elkem Fiskaa (i hovedsak Vesterhavn/Fiskåbuktområdet). Resultatene skulle også gi grunnlag for overvåking. Hovedkonklusjonene er: Det har vært en klar nedgang i konsentrasjonene av PAH i det øverste laget (0-1 cm) av sedimentet. Sammenlignet med undersøkelser fra 1983 var konsentrasjonene i 1991 halvert. Konsentrasjonene er imidlertid fremdeles høye. Alle stasjonene i Vesterhavn/Fiskåbukta må karakteriseres som sterkt forurenset av PAH. Reduserte konsentrasjoner må skyldes reduserte tilførsler fra Elkem Fiskaa. Dagens belastning er ikke kjent, men kan belyses ved ytterligere prøvetaking i fjordområdet, intern bedriftsgjennomgang eller overvåking. Som et minimum anbefales overvåking ved en gjentatt sedimentprøvetaking på utvalgte stasjoner om 3-5 år.

4 emneord, norske

1. Kristiansandsfjorden
2. Sedimenter
3. PAH
4. Overvåking

4 emneord, engelske

1. Kristiansandsfjord
2. Sediments
3. PAH
4. Monitoring

Prosjektleder

.....
Kristoffer Næs

For administrasjonen

.....
Torgeir Bakke

ISBN 82-577-2134-4

**NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING
SØRLANDSAVDELINGEN**

O-91149

PAH i sedimenter utenfor Elkem Fiskaa, Kristiansand, 1991

Grimstad, 18. juni 1992

Prosjektleder: Kristoffer Næs

Medarbeidere: Jon Knutzen
Mette C. Lie

FORORD

Dette prosjektet er gjennomført på oppdrag av Elkem Fiskaa i henhold til programforslag av 17.1.91. Kontaktperson ved Elkem har vært Johan Arnold Johansen.

Feltarbeidet ble gjennomført fra F/F "H.H. Gran". Skipper og mannskap takkes for innsats.

Grimstad, 18. juni 1992

Kristoffer Næs

INNHOLDSFORTEGNELSE

FORORD.....	2
1. Formål - Konklusjoner	4
1.1. Formål.....	4
1.2. Konklusjoner.....	4
2. Innledning.....	6
2.1. Generell innledning.....	6
2.2. Formål med undersøkelsen.....	6
3. Materiale og metoder	8
3.1. Stasjonsvalg og prøvetaking.....	8
3.2. Analyseparametre.	10
3.3. Analysemetoder.....	11
4. Resultater.....	12
4.1. Kornstørrelse og organisk innhold i sedimentene.	12
4.2. Fordeling av PAH i sedimentene.....	14
4.3. Forslag til overvåkingsstrategi.	20
5. Referanser.....	22
6. Vedlegg.....	25

1. Formål - Konklusjoner

1.1. Formål.

Tidligere undersøkelser (1983) i Kristiansandsfjorden har vist at sedimentene i Vesterhavn-Fiskaabukta var sterkt forurensset av polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH). Hovedkilden for dette var utslipp fra Elkem Fiskaa. Bedriften har gjennomført tiltak for å redusere utslippene. Direkte utslipp til fjorden skal idag være stoppet. Tilførsler av PAH skjer nå trolig hovedsakelig som diffuse tilførsler fra Elkems elektrodemassefabrikk i form av støv, avrenning osv.

Innsamling og analyse av sedimentprøver i 1991 har hatt som formål:

- * å gi en grov tilstandsbeskrivelse av PAH-konsentrasjonen i sedimentet i nærområdet til Elkem Fiskaa. Tilstandsbeskrivelsen inkluderte også at man skulle belyse historisk forandring i belastning på fjorden.

- * å gi et grunnlag for overvåking av PAH-konsentrasjonene i fjorden.

For å belyse dette ble prøver fra 6 stasjoner i Vesterhavn/Fiskaabukta og to i ytre området (Steinsund, Langøya-Dybingen) samlet inn. I forbindelse med sedimentundersøkelsen samles det også inn 10 blåskjellprøver fra to lokaliteter i perioden 1991/92. Disse vil bli rapportert separat.

1.2. Konklusjoner.

Hovedkonklusjonene fra sedimentundersøkelsen er:

Det har vært en klar nedgang i konsentrasjonene av PAH i det øverste laget av sedimentet. Sammenlignet med undersøkelser fra 1983 var konsentrasjonene i Vesterhavn i 1991 halvert.

Konsentrasjonene i fjordområdet er imidlertid fremdeles høye. Alle stasjonene i Vesterhavn/Fiskaabukta må karakteriseres som sterkt forurensset av PAH. To stasjoner i overgangen til ytre Kristiansandsfjord rett syd, henholdsvis nord for Bragdøya må karakteriseres som markert forurensset.

De høyeste konsentrasjonene ble funnet nær Elkem Fiskaa som er hovedkilden for disse forurensningene. Reduserte sedimentkonsentrasjoner må skyldes at utslippene er redusert siden 1983.

Analyser fra utvalgte dyp ned i bunnsedimentet viser at reduksjon i belastning av PAH på Kristiansandsfjorden, begynte i siste halvdel av 1970-tallet. Dagens belastning og utviklingen for fjordområdet fremover kan belyses gjennom overvåkning (ny informasjon om 3-5 år), gjennom utplassering av sedimentfeller/prøvetaking i vannmassene (nye svar i løpet av måneder) eller ved en intern bedriftsgjennomgang.

Uansett om det gjennomføres undersøkelser for å belyse dagens belastning, anbefales det en overvåking av PAH-konsentrasjonen i sedimentet ved å samle inn 10 prøver fra den utvalgte overvåkingsstasjonen om 3-5 år. Det er da mulig å påvise en forandring hvis konsentrasjonsnedgangen har vært større enn 25% fra 1991-nivå.

2. Innledning

2.1. Generell innledning.

Undersøkelser under det statlige program for forurensningsovervåking har påvist høye konsentrasjoner av PAH i sedimentet i Vesterhavn- Fiskaabukta (Næs 1985). Konsentrasjonene nær Elkem Fiskaa var opptil 500 µg/g. Normalkonsentrasjon i sedimenter fra områder uten punktkilder er gjerne i området <0.2-0.5 µg/g total PAH. Det ble konkludert at hovedkilden for denne forurensningen var Elkem Fiskaa. Analyse av utvalgte snitt nedover i sedimentet på en stasjon (st.K17 i Næs 1985), viste at de høyeste konsentrasjonene forekom noe ned i sedimentet. Dette ble tolket som en avtagende belastning de seinere årene.

På Elkems industriområde har det fra starten i 1917 vært industriaktivitet som har gitt utslipp av PAH-komponenter til omgivelsene. Fra 1968 har bruk av nye prosesser og rensemetoder redusert utslippene til fjorden betydelig. Med dagens driftsrutiner og installasjon av nytt rensutstyr skal alle direkte utslipp til fjorden være stoppet og utslipp til luft redusert.

Tilførsler av PAH til fjorden idag skjer trolig i hovedsak som diffuse tilførsler fra Elkems elektrodemassefabrikk i form av støv, avrenning osv.

Elkem Fiskaa har ønsket å få oppdatert informasjon om påvirkningen av PAH på fjorden. Man ønsker å bruke resultatene til overvåking av området nær bedriften og dermed som grunnlag for eventuelle interne tiltak.

2.2. Formål med undersøkelsen.

Hovedformålet med undersøkelsen er tredelt:

- * Den skal gi en grov tilstandsbeskrivelse av PAH-konsentrasjonen i sedimentet i nærområdet til Elkem Fiskaa. Tilstandsbeskrivelsen inkluderer også at historisk forandring i belastning på fjorden skal belyses.*
- * Resultatene skal danne grunnlag for overvåking.*
- * Undersøkelsen skal kunne påvise om PAH-forbindelsene, som har Elkem Fiskaa som kilde, tas opp i blåskjell.*

For blåskjellundersøkelsen foregår fremdeles innsamling av materialet. Denne delen av undersøkelsen vil derfor bli rapportert separat.

3. Materiale og metoder

3.1. Stasjonsvalg og prøvetaking.

Sedimenter ble samlet inn 5.-6. september 1991 fra F/F "H.H. Gran" (figur 1). En såkalt kjerneprøvetaker ('gravity corer') (Niemistö 1974) ble anvendt og sedimentkjernen snittet i 1 eventuelt 2 cm tykke snitt. Den todelte målsettingen med sedimentdelen av prosjektet ga visse føringer ved valg av stasjoner og prøvemengde. For å dekke tilstandsbeskrivelsen ble følgende stasjoner prøvetatt:

Stasjon 1: Ytre delen av sentrale Vesterhavn. Denne stasjonen svarer til stasjon K18 i undersøkelsen fra 1983 (Næs 1985). Den øverste cm av sedimentet ble samlet inn.

Stasjon 2: Mellom Fiskaatangen og Dybingen. Den øverste cm av sedimentet ble samlet inn.

Stasjon 3: Lusevika. Denne stasjonsplasseringen ble valgt fordi den ligger i en bukt som drenerte et tidligere (før 1968) deponi (utfellingdam for silikastøv fra elektrostatfilter i gassrensaneanlegg). Den øverste cm av sedimentet ble samlet inn.

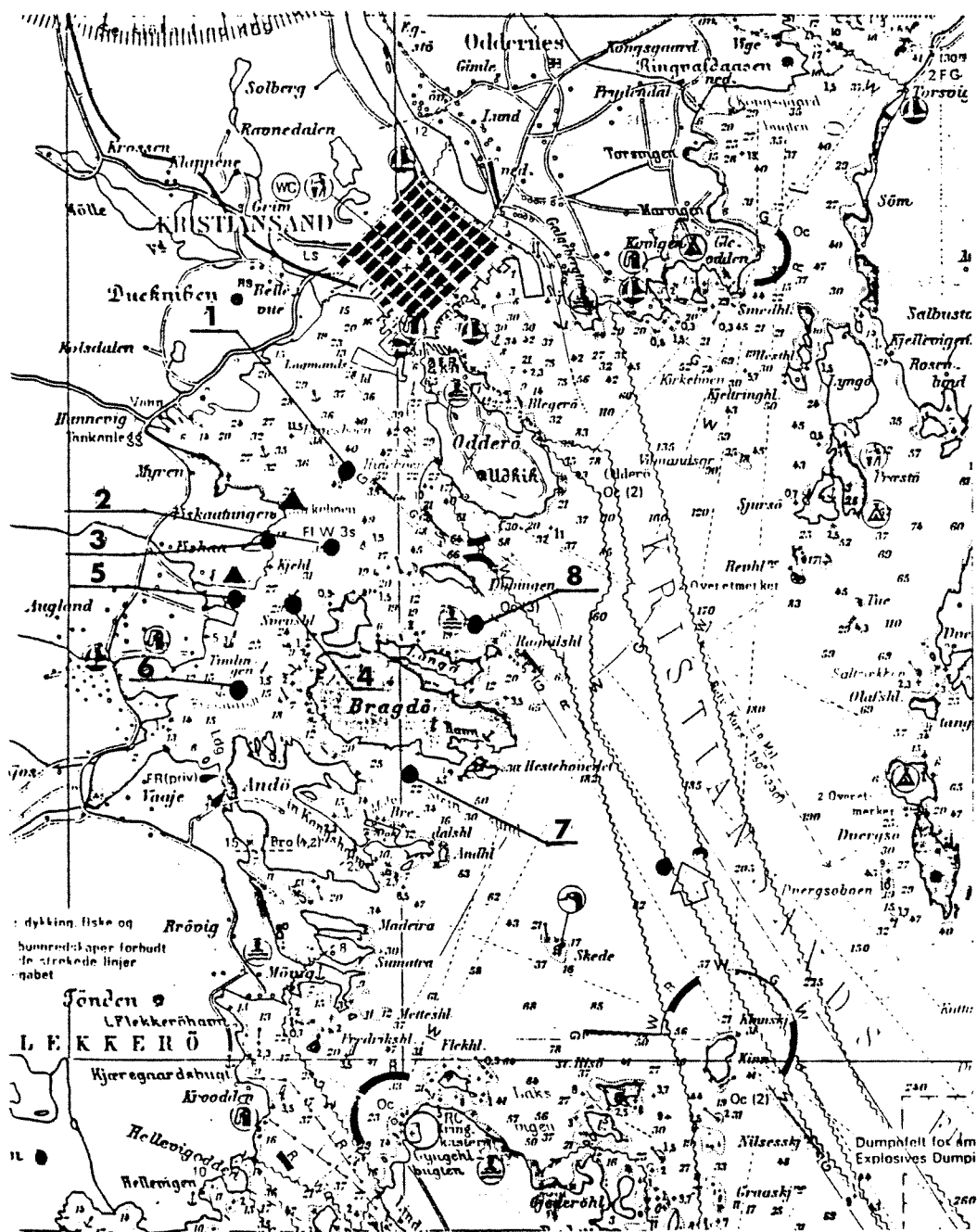
Stasjon 4: Mellom Kjeholmen og Svensholmen. Denne stasjonen tilsvarer den tidligere stasjon K17 (Næs 1985). Foruten å inngå i den generelle tilstandsbeskrivelsen, skal resultater fra denne stasjonen gi informasjon om historisk utvikling. I tillegg til prøver av den øverste centimeteren, ble det tatt prøver av følgende nivåer nedover i sedimentet: 0-2, 2-4, 4-6, 6-8, 8-10, 12-14 og 16-18 cm. Det ble også tatt en sedimentkjerne for aldersdatering ved hjelp av bly-210 isotopen fra denne stasjonen.

Stasjon 5: Havnebukta. Denne stasjonen ligger nær den tidligere K17X. Stasjonen representerer det område som idag trolig vil ha den sterkeste påvirkningen. Den øverste cm av sedimentet ble samlet inn.

Stasjon 6: Fiskaabukta. Denne stasjonen svarer til stasjon K16 i den tidligere undersøkelsen. Den øverste cm av sedimentet ble samlet inn.

Stasjon 7: Steinsund. Denne stasjonen representerer overgangen til den mindre påvirkede ytre fjord. Stasjonen ligger i et område som er viktig til rekreasjonsformål. Den øverste cm av sedimentet ble samlet inn.

Stasjon 8: Mellom Langøya og Dybingen. Samme kommentarer som for stasjon 7.



Figur 1. Kart med stasjonsplassering.

Stasjon 4 ble valgt som stasjon for framtidig overvåking. Eventuelle tiltak for å redusere PAH-påvirkningen på fjorden fra Elkem Fiskaa vil trolig først manifestere seg på stasjonen 5 i Havnebukta. Stasjon 4 velges imidlertid til overvåkingsstasjon siden den er mindre påvirket av f.eks. skipstrafikk og er representativ for et større område.

For at resultatene skal kunne anvendes i en framtidig overvåking må det tas hensyn til presisjonen i målingene. Variasjon i konsentrasjon over små avstander (flekvis fordeling) innenfor en stasjon er den viktigste faktoren. I undersøkelsen fra 1983 hadde stasjonen svarede til stasjon 4 et PAH-innhold på 43 µg/g. Hvis vi antar en usikkerhet på 25% (flekvis fordeling/analyse), må det analyseres 10 prøver fra denne stasjonen for med 95% sannsynlighet å kunne påvise en nedgang i konsentrasjonene. Dette prøveantallet ble derfor samlet inn.

3.2. Analyseparametre.

Sedimentprøvene ble analysert på innhold av PAH og på organisk karbon og total nitrogen som støtte-parametre. De to sistnevnte kan være viktig for tolkingen av PAH-fordelingen idet PAH har en utpreget tendens til å bindes til organisk materiale. I tillegg ble separate prøver siktet for bestemmelse av kornfordeling. Dette har betydning for å kunne vurdere hvorvidt variasjoner i konsentrasjon er styrt av varierende innslag av grove/fine partikler. Grove partikler virker som regel fortynnende. På stasjon 4 ble sedimentet aldersdatert ved bly-210 isotopen (Force-instituttene, Danmark).

En samlet oversikt over analyser og stasjoner (inklusive innsamling av blåskjell som rapporteres seinere) er gitt i tabellen nedenunder ("dyp i sediment" angir i cm hvilket nivå som er analysert).

Tabell 1. Oversikt over prøvetakings- og analyseprogram.

Stasjon	Dyp i sediment	Analyseparameter
1	0-1	PAH, karbon/nitrogen, kornfordeling
2	"	"
3	"	"
4	0-1, 0-2, 2-4, 4-6, 6-8, 8-10 1-14, 16-18	PAH, karbon/nitrogen, kornfordeling, aldersdatering ved bly-210
5	0-1	PAH, karbon/nitrogen, kornfordeling
6	"	"
7	"	"
8	"	"
Havnebukta	Blåskjell	PAH
Myrodden	"	"

3.3. Analysemetoder.

Alle analysene er utført på usiktet sediment. Separate prøver ble imidlertid våtsiktet for å bestemme prosent større/mindre enn 63 μm (skille sand/silt). På utvalgte prøver ble også kornfordelingen bestemt ved hjelp av en såkalt "coulter counter" som gir kornfordelingen i 1,5 μm intervaller fra 2-60 μm . Prøvene ble analysert for innhold av totalt organisk karbon (karbonater fjernet på forhånd i syredamp) og totalt nitrogen med CHN-analysator.

For bestemmelse av polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) ble 0,5-5 g frysetørret sediment tilsatt deuterte PAH som indre standarder og ekstrahert med cykloheksan i Soxhlet i 8 timer. Etter tørking med natriumsulfat ble ekstraktvolumet redusert før rensing på silikagel deaktivert med 15 % vann. Cykloheksan ble benyttet som elueringsmiddel og ekstraktvolumet ble redusert til 0,1-2 ml før analyse.

PAH analyseres på gasskromatograf utstyrt med splitløs injektor og kapillarkolonne. Gasskromatografen er tilkopleet en masseselektiv detektor innstilt i SIM slik at PAH identifiseres ut fra molekylionene og retensjonstid. Kvantifiseringen utføres ved hjelp av de tilsatte indre standarder.

4. Resultater

Alle rådata finnes i vedleggene.

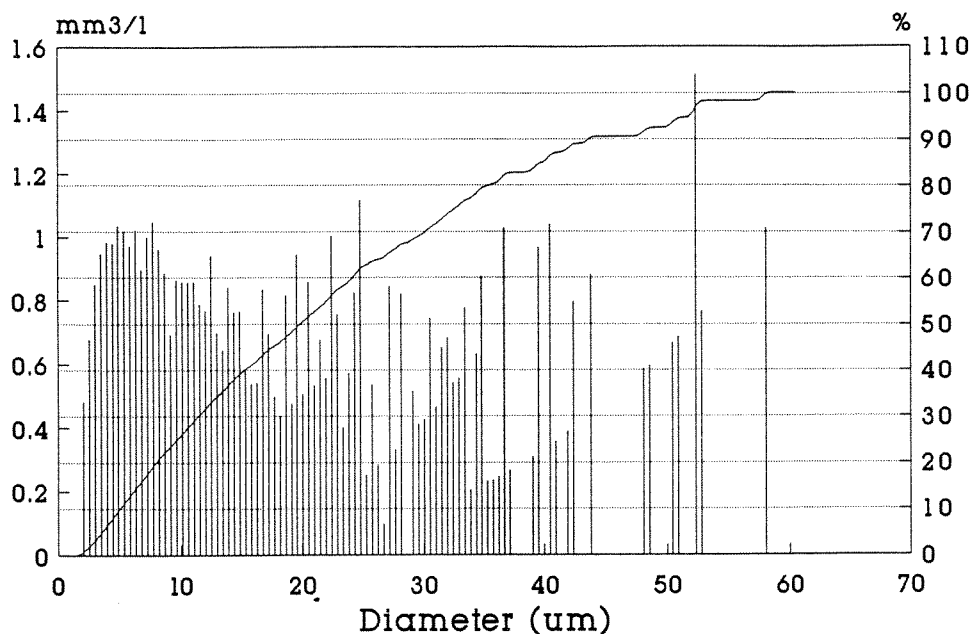
4.1. Kornstørrelse og organisk innhold i sedimentene.

Sedimentet vil ha en kornfordeling som i stor grad er styrt av strømforhold på stedet modifisert av eventuelle partikkelutslipp. Man kan grovt skille mellom erosjonsbunn, transportbunn og avsetningsbunn. Sistnevnte vil ha størst prosentandel finstoff. På grunn av at små partikler relativt sett vil ha større overflate enn store partikler, vil forurensninger ofte i stor grad bindes til små partikler. Forskjeller i konsentrasjon mellom stasjoner kan derfor også skyldes variasjon i partikkeltype og partikkelstørrelse. For å få et mål for disse variasjonene ble prosentandel mindre enn 63 µm (skille mellom silt og sand) bestemt. Tabell 2 viser at generelt var sedimentet finkornig på alle stasjonene varierende fra 61 til 97 % finstoff (<63 µm).

Tabell 2. Kornfordeling (% mindre enn 63µm), konsentrasjon av organisk karbon (TOC) og total nitrogen (TN)(%) samt karbon til nitrogen forholdet (C/N) i overflatesedimentene (0-2 cm).

Stasjon	Dyp	TOC	TN	C/N	%<63µm
1	0-2	2,3	0,18	12,9	75
2	0-2	4,2	0,30	14,0	90
3	0-2	9,3	0,42	22,2	68
4	0-2	5,9	0,42	13,9	88
5	0-2	12,1	0,38	31,8	61
6	0-2	5,6	0,48	11,6	97
7	0-2	1,2	0,10	11,6	72
8	0-2	1,7	0,15	11,4	70

På stasjon 4 hvor det ble samlet inn 10 paralleller, ble kornfordelingen nøyaktigere bestemt ved hjelp av "coulter counter". Figur 2 og Vedlegg 6.4 viser at generelt var ca. 50 % av partiklene i størrelsesfraksjonen mindre enn 20 µm.



Figur 2. Kornfordeling i overflatesedimentet (0-1 cm) på stasjon 4 (parallell 2 b). Stolpene gir prosentvis fordeling innenfor intervaller på 1,5 µm, heltrukken linje gir kumulativ fordeling.

Det organiske materialet i sedimentet stammer fra produksjon i vannmassene, avrenning fra land og industri/kommunale utslipp. Organisk materiale har utpreget evne til å binde miljøgifter (Jaffe 1991). I likhet med variasjoner i kornfordeling, vil variasjoner i organisk innhold kunne gi forskjeller i miljøgiftinnhold som ikke skyldes forskjeller i belastning. Avhengig av hva som er kilden for det organiske materialet i sedimentet, vil nitrogenkonsentrasjonen variere. Terrestrisk plantemateriale er generelt fattig på nitrogenforbindelser. Et sediment påvirket av avrenning fra land eller fiberutslipp fra f.eks. treforedlingsindustri, vil derfor ha et lavt innhold av nitrogen i forhold til karbon, eller et høyt såkalt C/N-forhold. Organisk materiale som stammer fra primærproduksjon vil være relativt nitrogenrikt. Typiske C/N-verdier hvor primærproduksjonen er hovedkilden for det organiske materialet i sedimentet, er 6-8 (Næs og Oug 1991).

Sedimentene fra Kristiansandsfjorden inneholdt fra 1,2- 12,1 % organisk karbon (tabell 2). De laveste verdiene ble funnet på de to ytterste stasjonene utenfor Vesterhavn/Fiskaabukta (st. 7 og 8), mens stasjonene i Lusevika og Havnebukta hadde de høyeste verdiene på henholdsvis 9,3 og 12,1 %. Det er ofte vanlig å observere konsentrasjoner på 1-5 % organisk karbon i områder uten direkte punktkilder (permanent anoksiske områder unntatt). Resultatene viser derfor at spesielt til Lusevika og Havnebukta er det ekstra tilførsel av karbon.

Forholdstallene mellom karbon og nitrogen på 11-14 (C/N, tabell 2) viser at det organiske materialet i sedimentene i fjorden er påvirket av tilførsler fra land. I Lusevika og spesielt Havnebukta var C/N-verdiene høye, henholdsvis 22,2 og 31,8. Beliggenheten av disse stasjonene tilsier ikke at de skulle være sterkt påvirket av terrestrisk (fra land) organisk materiale. Imidlertid er det sannsynlig at stasjonene påvirkes av uorganisk karbon fra råstoff (koks, kull, antrasitt) håndtert på kaiområdet. I analysene av karbon forbrennes materialet (etter at karbonater er fjernet) ved 1800 °C. Ved en slik temperatur vil det uorganiske karbonet oksyderes, registreres og dermed gi misvisende høye konsentrasjoner av organisk karbon. Tilsvarende problemstilling ble observert i Årdalsfjorden (Næs og Rygg 1990) hvor tilførsler av karbonholdige partikler fra i hovedsak katodebearbeidelse, influerte på organisk karbonbestemmelsen og ga C/N-verdier opptil 100.

På stasjon 4, som er ment som en fremtidig overvåkingsstasjon, ble alle de 10 parallelle prøvene analysert. Det var lite spredning i resultatene med en gjennomsnittsverdi på 5,8 % organisk karbon og et standardavvik på 9% av middelverdien.

Utvalgte snitt nedover i sedimentet på stasjon 4 ble også analysert. Fra en konsentrasjon på 6,4 % organisk karbon i det øvre 0-2 cm snittet, avtok konsentrasjonen til 0,9 % i 16-18 cm nivået. Dette kan skyldes både en lavere belastning tidligere, men det vil også være en funksjon av nedbryting av det organiske materialet. Det siste illustreres trolig ved at C/N-verdiene økte nedover i sedimentdypet. Denne økningen skyldes en relativ hurtig nedbrytning av de nitrogenrike organiske forbindelsene.

Avtagende karbonkonsentrasjoner nedover i sedimentdypet kan, som nevnt, delvis skyldes lavere belastning tidligere. En tidfesting av de forskjellige sedimentlagene ble forsøkt gjort ved hjelp av bly-210 isotopen. Disse analysene ga imidlertid en årlig, gjennomsnittlig sedimenttilvekst på 0,7 mm som er uvanlig lavt (Vedlegg 6.3). Prøver innsamlet i 1983 nær stasjon 1 (Næs 1985), viste en tilvekst her på ca. 4 mm pr. år. En tilvekst på 0,7 mm pr. år stemmer også dårlig overens med utslippshistorikk fra Elkem Fiskaa. Det er derfor svært sannsynlig at en verdi på 0,7 mm pr. år ikke er korrekt. Dette er tatt opp med Force-instituttene i Danmark som har gjort dateringene, men grunnene til avviket ble ikke påvist. Anvendes 4 mm pr. år, som også er rimelig i forhold til andre fjorder (f.eks Næs og Oug 1991), vil sedimentsjiktet 16-18 cm være i størrelsesorden 50 år gammelt.

4.2. Fordeling av PAH i sedimentene.

Polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) er ringformede molekyler bygget opp kun av karbon og hydrogen. (En synonym betegnelse er PNA: polnukleære aromatiske hydrokarboner).

Strengt tatt omfatter PAH bare molekyler med fra tre ringer og oppover. Imidlertid regnes ofte naftalener og andre disykliske forbindelser med i sum PAH, derimot ikke monosykliske. I teksten vil betegnelsen "polysykliske aromatiske hydrokarboner" referere seg til forbindelser med tre eller flere ringer, det vil si fenantren eller tyngre forbindelser. "Sum PAH" innbefatter derfor disse enkeltforbindelsene.

De krystallinske PAH-forbindelsene er karakterisert ved høye smelte- og kokepunkter, lavt damptrykk og liten vannløselighet. Generelt avtar løsligheten med økende molekylvekt og, i hovedsak, med grad av metylering. (EPA 1980, Mackay and Shiu 1977, Müller 1987, Neff 1985 og NRC 1983). Lineære molekyler er generelt sett mindre vannløselig enn vinkelformede. Løseligheten øker med temperaturen og synes noe lavere i saltvann enn ferskvann (Knutzen 1989).

Lav løselighet gjør at den største andelen av PAH i vann ofte vil være bundet til partikler (Næs 1991). Dette gjelder særlig PAH av høyere molekylvekt (Weber og Ernst, 1983). Disse har også størst tendens til å akkumuleres i sedimentene. PAH adsorberes i større grad til organiske enn uorganiske partikler (Jaffe 1991, NRC/Canada 1983).

Konsentrasjonene av PAH i det øverste laget av sedimentet (0-1 cm) i Kristiansandsfjorden er vist i figur 3.

Den klart mest belastede stasjonen var 5 i Havnebukta med en konsentrasjon på 156 µg/g sum PAH. I forhold til denne stasjonen avtok konsentrasjonen raskt med avstand. På stasjon 4 som ligger 400 meter fra stasjon 5, var konsentrasjonen ca. 25 µg/g, mens stasjonen i Steinsund og mellom Langøya-Dybingen (st.7 og 8) hadde en konsentrasjon på 3,5-4 µg/g.

I områder uten punktkilder, er det vanlig å observere konsentrasjoner av sum PAH mellom <0,2-0,5 µg/g tørt sediment. Det er vanskelig å gi 'bakgrunnsverdier' som et eksakt tall. Generelt er de influert av sedimentets kornfordeling, organisk innhold, redoksforhold, mineralogi i området og biologisk aktivitet. Det er derfor naturlig at bakgrunnsverdi er representert med et konsentrasjonsintervall. Det er viktig å merke seg at 'bakgrunnsverdi' i denne sammenheng refererer seg til konsentrasjoner i områder som er påvirket av generell menneskelig aktivitet, og ikke representerer en konsentrasjon i førindustriell tid. Knutzen og Skei (1990) har utviklet et foreløpig forslag til klassifisering av fjordsedimenter ut fra innhold av utvalgte miljøgifter. For PAH karakteriseres sedimenter med en konsentrasjon av sum PAH <0,3 µg/g som ingen eller ubetydelig påvirket, 0,3-1 µg/g som moderat forurenset, 1-6 µg/g som forurenset og >6 µg/g som sterkt forurenset. I Kristiansandsfjorden (og generelt i andre fjordområder) er 0,3 µg/g valgt som bakgrunnsverdi og overkonsentrasjoner (dvs. observert kons. dividert med "bakgrunnsverdi")

beregnet på grunnlag av dette. Overkonsentrasjoner er dermed anslagsvise. De forskjellige stasjonene kan med dette inndeles på følgende måte.

Tabell 3. Overkonsentrasjon (dvs. observert kons. dividert med "bakgrunnsverdi", 0,3 µg/g) og klassifisering i henhold til konsentrasjon av sum PAH i overflatesedimentene (0-1 cm)

Stasjon	1	2	3	4	5	6	7	8
Overkons.	20	50	120	100	520	200	11	14
Klasse	4	4	4	4	4	4	3	3

Klasse 1: ingen eller ubetydelig påvirkning

Klasse 2: moderat forurenset

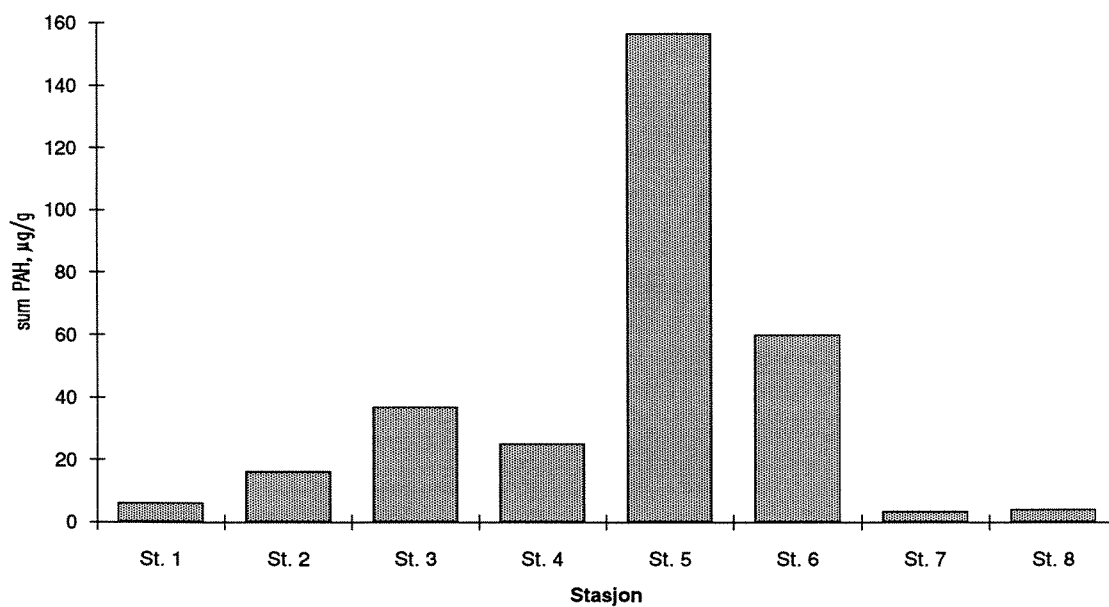
Klasse 3: markert forurenset

Klasse 4: sterkt forurenset

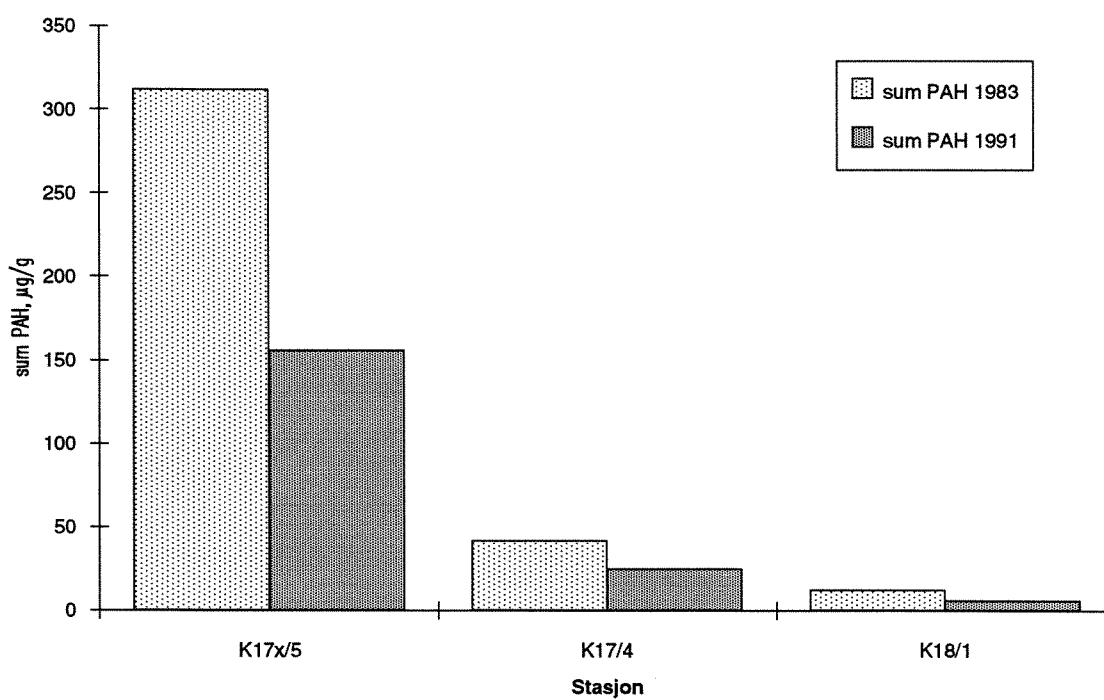
Ut fra denne grupperingen, karakteriseres de to ytterste stasjonene, Steinsund og mellom Langøya-Dybingen, som markert forurenset, mens resten av lokalitetene må gis betegnelsen sterkt forurenset med hensyn på PAH. Det er sannsynlig at hovedkilden for PAH-forurensningen i Steinsundet og mellom Langøya-Dybingen skyldes transport av forurensete partikler tilført fra Elkem Fiskaa.

Sedimentene i Kristiansandsfjorden er tidligere i 1983 undersøkt for innhold av PAH (Næs 1985). Tre av stasjonene fra 1983-undersøkelsen er nær sammenfallende med prøvetakingen i 1991 (stasjonene 1, 4, 5). I figur 4 er det gjort en sammenligning av konsentrasjonene.

Som det framgår av figuren, er det i størrelsesordenen en 50 % reduksjon i PAH-konsentrasjonene i overflatesedimentene sammenlignet med undersøkelsen i 1983. Reduserte konsentrasjoner (dog klassifisert som sterkt forurensete sedimenter) kan skyldes reduserte, men fortsatte tilførsler. Det samme kan imidlertid også observeres selv om tilførslene var helt stoppet. Sedimentet ville da bli overdekket årlig med et ca. 4 mm tykt lag som ikke er forurenset av PAH. Gravende dyr i sedimentet vil imidlertid blande nytt uforurenset materiale med eldre forurenset. Hva som er viktigst, kan søkes besvart på flere måter: Man kan gjenta prøvtaking på overvåkingsstasjonen med jevne mellomrom. Tidsoppløsningen ved en lik metode vil være 3-5 år. Ønskes hurtigere svar, er det også mulig å plassere ut sedimentfeller, eventuelt kombinert med analyser av partikler i



Figur 3. Konsentrasjon ($\mu\text{g/g}$) av sum PAH i overflatesedimentene (0-1 cm).



Figur 4. Sammenligning av PAH-konsentrasjon i overflatesedimentene i 1983 og 1991.

vannmassene. Dette vil gi informasjon om den momentane belastningen på fjorden. En nøye intern gjennomgang av tilførsler fra bedriften vil også gi indikasjoner om 'gamle/nye' utslipp. En sammenligning av konsentrasjonene av PAH i Kristiansandsfjorden med andre norske fjordområder er vist i tabell 4.

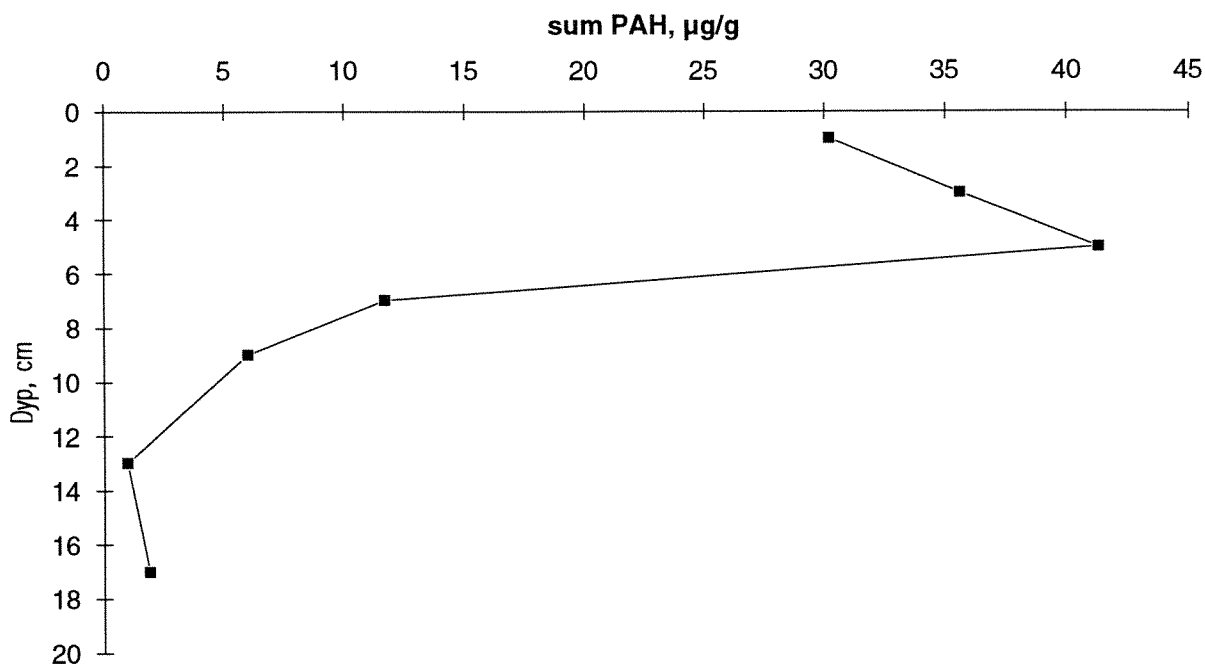
Tabell 4. Konsentrasjoner ($\mu\text{g/g}$) av sum PAH i overflatesedimenter (0-1 event. 0-2 cm) i utvalgte fjordområder.

Fjord	PAH	Ref.
Kristiansandsfjorden 1991	4-156	Denne undersøk.
Frierfjorden	5-60	Næs og Oug 1991
Kristiansandsfjorden (Vesterhavn)	12-325	Næs 1985
Fedafjorden, innenfor Feda	1-150	Rygg og Skei 1986
Saudafjorden	1-543	Knutzen og Skei 1988, Næs 1991
Karmsundet	10-100	Knutzen et al. 1989
Sørfjorden	30-90 (300*)	Kvalvågnes et al. 1986
Årdalsfjorden, indre del	60-820	Baalsrud et al. 1986, Næs og Rygg 1990
Sunndalsfjorden, indre del	8-800	Næs og Rygg 1988
Vefsnfjorden, 1989	1-35	Helland og Skei 1991
Vefsnfjorden, 1984	10-180	Knutzen og Skei 1986
Ranafjorden	0,4-23	Green 1991 (in prep)

*) 3-4 cm dyp

Selv om konsentrasjonene i Kristiansandsfjorden (Vesterhavn) må klassifiseres som sterkt forurenset, er verdiene i et mellomsjikt sammenlignet med fjordene ovenfor.

På stasjon 4 ble flere nivåer nedover i sedimentet analysert for å gi informasjon om historisk utvikling. Resultatene er vist i figur 5.



Figur 5. Konsentrasjon ($\mu\text{g/g}$) av PAH i utvalgte dypnivåer på stasjon 4.

Figur 5 viser en kraftig økende belastning på fjorden fra et tidspunkt svarende til ca. 15 cm ned i sedimentet og en avtagende belastning fra et tidspunkt svarende til ca. 5 cm. Som omtalt tidligere, var sannsynligvis aldersdateringen av sedimentet mislykket. Anvendes imidlertid en sedimenttilvekst på 4 mm/år, skjedde det en reduksjon i tilførselene i 70-årene. Disse resultatene er i godt samsvar med observasjoner fra undersøkelsen i 1983 og er i overensstemmelse med opplysninger om produksjonsomlegging og utslippsreduksjoner fra Elkem Fiskaa.

En naturlig fortsettelse om hvorledes PAH-konsentrasjonene i fjordområdet har utviklet seg med tiden, vil være spørsmålet om den videre utviklingen fremover. Dette vil avhenge av størrelsen på dagens utslipp og av aktiviteten til dyrene som lever i og blander om sedimentet. Det er selvfølgelig ikke mulig å gi eksakte svar. Imidlertid, i forhold til forrige undersøkelse i 1983 er konsentrasjonene redusert med ca. 50%, altså en halveringstid på 8 år. Er det samme belastning fremover, vil det gå ca. 50 år før fjordområdet har fått tilført tilstrekkelig materiale, som ikke er forurenset med PAH, til at konsentrasjonene i overflatesedimentet, er nede på bakgrunnsnivå. Bedre kunnskap om dagens belastning, størrelsen på sedimenttilveksten og blandingsdybden til gravende organismer ville kunne gi et mere presist svar.

Det var liten forskjell i relativ sammensetning av enkelt-PAHer mellom stasjonene. Den prosentvise andelen av potensielt kreftfremkallende PAH (KPAH) varierte fra 37-51% i overflatesedimentene og fra 37 til 43% for prøvene nedover i sedimentet på stasjon 4. Dette er

prosentandeler som normalt observeres i smelteverkspåvirkede fjordområder. En verdi for KPAH på 19% i 16-18 cm snittet var uforklarlig lav. Analyseusikkerhet ved lave verdier er trolig hovedårsaken.

Det var også relativt liten forskjell i konsentrasjonen av enkelt PAHer innenfor en prøve, bortsett fra lave (under deteksjonsnivå) for coronen og dibenzopyrener.

Kunnskap om PAH-forurensede sedimenter i fjordområdet vil reise spørsmålet om hvilke effekter dette har på organismer, både de som lever i sedimentet og organismer for menneskelig konsum. Det er idag omsetningsforbud for fisk og skalldyr fanget i indre fjordområde og kostholdsråd for inntak av organismene fanget i deler av det ytre området. Disse restriksjonene er imidlertid knyttet til innhold av klorerte forbindelser, som ikke tilføres fra Elkem Fiskaa. Konsentrasjonene av klororganiske forbindelser har vært så høye at det ikke har vært aktuelt å vurdere PAH-konsentrasjoner i spiselighetssammenheng. Analyser av PAH i blåskjell fra Myrodden i 1983 (Knutzen et al. 1986) ga verdier som normalt for diffust belastede brakkvannsområder (eller episodisk noe forhøyet).

Det er relativt lite informasjon om effekter på organismer av sedimentbundne miljøgifter (Molven et al. 1992). Nasjonale programmer som skal belyse dette nærmere er under etablering. National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), USA har imidlertid evaluert et stort materiale fra USA om hvilket potensiale for biologiske effekter noen sedimentbundne miljøgifter har (Long and Morgan 1990). Her oppgis det at konsentrasjoner av sum PAH > 35 µg/g gir ugunstige effekter på følsomme livsstadier eller arter. Konsentrasjoner på 35 µg/g overskrides på stasjonene 3, 4 (noen av parallellene), 5 og 6.

4.3. Forslag til overvåkingsstrategi.

For å kunne overvåke fjordområdet (påvise forandringer i sedimentkonsentrasjonene som følge av utslippsreduksjoner) kreves det en annen prøvetakingsstrategi enn om man skal karakterisere den generelle forurensningsbelastningen i området. Det kreves at man kjenner hvor mye konsentrasjonene innenfor overvåkingsstasjonen varierer mellom parallelle prøver. Ut fra denne variansen bestemmes så hvor mange parallelle prøver som må analyseres for statistisk å kunne påvise en konsentrasjonsforandring (signifikant forandring) i sedimentet (f. eks en 50 % reduksjon).

Stasjon 4 ble valgt ut som fremtidig overvåkingsstasjon. Det ble derfor analysert 10 parallelle prøver fra denne stasjonen. Tabell 5 summerer resultatene.

Tabell 5. Maksimum- og minimumskonsentrasjon, gjennomsnitt (gj.sn.) og standardavvik (st.av.) ($\mu\text{g/g}$) for 10 parallelle prøver fra stasjon 4 (0-1 cm snittet).

Maks.	Min.	Gj.sn.	St.av.
32.5	14.2	24.6	6.2

Variasjonene i PAH-konsentrasjon ble korrelert med konsentrasjonen av organisk karbon og kornfordeling som prosentandel mindre enn $63 \mu\text{m}$. Likeledes ble korrelasjon med andre størrelsesfraksjoner ut fra "coulter counter"-analysene gjennomført. Imidlertid kunne ikke variasjonen i disse parametrene forklare variasjonen i PAH-konsentrasjonen. Forskjellene mellom parallellene skyldes derfor trolig flekkvis fordeling av PAH i sedimentet samt presisjonen i analysene.

Ut fra middelveien og standardavviket for analysene fra stasjon 4 er prøveantallet, for signifikant ($p=0,05$) å kunne påvise gitte nedganger i PAH-konsentrasjon i sedimentet, beregnet i tabell 6.

Tabell 6. Nødvendig prøveantall for signifikant ($p=0,05$) å kunne påvise fra 10 til 50 % reduksjon i PAH-konsentrasjonen på stasjon 4. (STSC Statgraphic Version 3.0, "sample size-normal means", ensidig test).

Prosent reduksjon	Antall prøver
10	53
20	14
25	9
30	7
40	4
50	3

Det anbefales at ved en fremtidig overvåking bør 10 parallelle prøver fra 0-1 cm snittet fra stasjon 4 analyseres. Med en antatt sedimenttilvekst på ca. 4 mm/år bør nye prøver samles inn tidligst etter tre år.

5. Referanser.

- Baalsrud, K., N. Green, J. Knutzen, K. Næs og B. Rygg 1986. "Overvåking av Årdalsfjorden 1983. En tiltaksorientert undersøkelse av forurensninger fra aluminiumsindustri og befolkning". Statlig prog. forurensn.overvåk., rap. 228/86, SFT/NIVA, Oslo 133 s.
- EPA (US Environmental Protection Agency), 1980. "Ambient water quality criteria for polynuclear aromatic hydrocarbons". National Techn. Information Service, Springfield. EPA 440/5-80-069.
- Green, N. (in prep.). "Resipientundersøkelse i Ranafjorden".
- Helland, A. og J. Skei 1991. "Overvåking i Vefsnfjorden for Mosjøen Aluminiumverk 1989. Delrapport 1: Sedimenter". NIVA-rapport O-84019, (løpenr. 2521), 30 s.
- Jaffe, R. 1991. "Fate of hydrophobic organic pollutants in the aquatic environment: A review." Environ. Pollut. 69:237-257.
- Knutzen, J., B. Enger og K. Martinsen 1986. "Basisundersøkelse av Kristiansandsfjorden. Delrapport 4. Miljøgifter i fisk og andre organismer 1982-1984". Statlig prog. forurensn.overvåk., rap. 220/86, SFT/NIVA, Oslo 115 s.
- Knutzen, J. og J. Skei 1986. "Overvåking i Vefsnfjorden for Mosjøen Aluminiumverk 1984". NIVA-rapport O-84019, 31 s.
- Knutzen, J. og J. Skei 1988. "Tiltaksorientert overvåking i Saudafjorden 1986-1987". Statlig prog. forurensn.overvåk., rap. 309/88. NIVA-rapport O-800306 (III), 50s.
- Knutzen, J. 1989. "Tiltaksorientert overvåking av Sunndalsfjorden, Møre og Romsdal. Delrapport 2. Miljøgifter i organismer 1987". Statlig prog. forurensn.overvåk., rap. 347/89, SFT/NIVA, Oslo 34 s.
- Knutzen, J., K. Næs og B. Rygg 1989. "Tiltaksorientert overvåking av Karmsundet. Undersøkelse av sedimenter, bløtbunnsfauna og miljøgifter i organismer". Statlig prog. forurensn.overvåk., rap.371/89, SFT/NIVA, Oslo 75 s.

- Knutzen, J. og J. Skei 1990. "Kvalitetskriterier for miljøgifter i vann, sedimenter og organismer, samt foreløpige forslag til klassifikasjon av miljøkvalitet". NIVA-rapport O-862602 (løpenr. 2540), 139 s.
- Kvalvågnes, K., L. Berglind og J. Knutzen 1986. "Undersøkelser i Sørfjorden i forbindelse med PAH-utslipp fra Odda Smelteverk A/S". NIVA-rapport O-85165 , (løpenr. 1846), 27 s.
- Long, E.R. and L.G. Morgan 1990. "The potential for biological effects of sediment-sorbed contaminants tested in the national status and trend program". NOAA Technical Memorandum NOS OM 52, Seattle, Washington.
- Mackay, D. and W. Y. Shiu 1977. "Aqueous Solubility of polynuclear aromatic hydrocarbons". J. Chem. Eng. Data, 22 (4).
- Molven, A., A. Goksøyr, A.L. Kvernheim, E.M. Brevik, K. Næs, E. Oug, J. Klungsøyr, J. Knutzen, 1992 (in press). "Organochlorines and PAHs in the marine environment: State of the art and research needs". NTNF, Oslo.
- Müller, H. 1987. "Hydrocarbons in the freshwater environment. A literature review". Arch. Hydrobiol. Beih. 24: 1-69.
- Neff, J.M. 1985a. "Polycyclic aromatic hydrocarbons. S. 416-454 i G.M. Rand og S.R. Petrocelli (red.): Fundamentals of aquatic toxicology. Methods and applications". Hemisphere Publ. Corp. Washington, etc. 666 s.
- NRC/Canada (National Research Council Canada), 1983. "Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment: Formation, sources, fate and effects on aquatic biota". NRCC No. 18981, 209 s.
- Næs, K. 1985. Basisundersøkelser i Kristiansandsfjorden. Delrapport II. Metaller i vannmassene, metaller og organiske miljøgifter i sedimentene, 1983". Statlig progr. forurensn.overvåk., rap. 193/85, SFT/NIVA, Oslo 62 s.
- Næs, K. og B. Rygg 1988. "Tiltaksorientert overvåking av Sunndalsfjorden, Møre og Romsdal. Delrapport 1. Sedimenter og bløtbunnsfauna 1986". Statlig prog. forurensn.overvåk., rap. 306/88, SFT/NIVA, Oslo 54 s.

- Næs, K. og B. Rygg 1990. "Overvåking av Årdalsfjorden i 1989. Sedimenter og bløtbunnsfauna". NIVA-rapport O-8909502/8909503, (løpenr. 2385), 51 s.
- Næs, K. 1991. "Frigivelse av PAH fra forurenset sjøbunn". NIVA-rapport O-894801, (løpenr. 2667), 74 s.
- Næs, K. og E. Oug 1991. "Sedimentenes betydning for forurensningstilstanden i Frierfjorden og tilgrensede områder. O-895903/E-90406. Rapport 1: Konsentrasjon og mengder av klororganiske forbindelser, polysykliske aromatiske hydrokarboner, kvikksølv og pyrolyseolje". NIVA-rapport O-895903/E-90406, (løpenr. 2566), 193 s.
- Rygg, B. og J. Skei 1986. "Undersøkelser i Fedafjorden 1984-1985. Delrapport 1. Sedimenter og bløtbunnsfauna". Statlig prog. forurensn. overvåk., rap. 214/86, SFT/NIVA, Oslo 53 s.
- Weber, K. and W. Ernst 1983. "Vorkommen und Fluktation von organischen Umweltchemikalien in deutschen Ästuarien". Vom Wasser 61:111-123.

6. Vedlegg.

6.1. Feltrapport

6.2. Konsentrasjon av PAH i sedimentene

6.3. Datering

6.4. Kornfordeling (2-63 μm) i parallelle prøver fra stasjon 4

Vedlegg 6.1. Feltrapport

SEDIMENTKARTLEGGING I KRISTIANSANDSFJORDEN

FELTRAPPORT

Sedimentkartlegging i Kristiansandsfjorden.
Prosjekt O- 91149

Feltarbeidet ble gjennomført 5. og 6. september d.å. fra F/F "H.H. Gran".

Stasjoner, prøvetyper og sedimenttyper framgår av vedlagte oversikt.
Prøvene er innsamlet med kjerneprøvetaker (Niemistö).

Grimstad, 13. september 1991

Kristoffer Næs

KRISTIANSANDSFJORDEN - Sedimentkartlegging 5.-6/9-1991

Stasjon (KRS)	Vanndyp (m)	Kjernelengde (cm)	Parameter/Snitt	Sedimenttype
1 a	54	50	0-2	Øverste 5 cm brunsort (øverste mm sterk brungul), deretter neste 20 cm mørk leire, overgang til lys fin leire i bunnen.
1 b	54	50	0-1	Samme som 1 a.
2 a	38	60	0-2	Øverste 30 cm sort. Lys leire i bunnen. Overflaten oker.
2 b	38	40	0-1	Lys brun overflate, 15 cm mørk silt leire, deretter lys leire.
3 a	14	40	0-2	Øverste 20 cm mørk brunsort resten sandblandet leire.
3 b	14	40	0-1	Samme som 3 a.
4	33	50	Pb 210: 0-2, 2-4, 4-6, 6-8, 8-10, 12-14, 16-18, 20-22, 24-26	Øverste 5 cm lys brun m/fiber. Neste 10 cm mørk sort. Overgang til leire, siste 10 cm lys leire.
4/1	32	50	0-2, 2-4, 4-6, 6-8, 8-10, 12-14, 16-18	Samme som KRS 4.
4/2 a	32	50	0-2	Samme som KRS 4.
4/2 b	32	50	0-1	Samme som KRS 4.
4/3 a	32	50	0-2	Samme som KRS 4.
4/3 b	32	50	0-1	Samme som KRS 4.
4/4 a	32	50	0-2	Samme som KRS 4.
4/4 b	32	50	0-1	Samme som KRS 4.
4/5 a	32	50	0-2	Samme som KRS 4.
4/5 b	32	50	0-1	Samme som KRS 4.
4/6 a	32	50	0-2	Samme som KRS 4.
4/6 b	32	50	0-1	Samme som KRS 4.
4/7 a	32	50	0-2	Samme som KRS 4.

4/7 b	33	50	0-1	Samme som KRS 4.
4/8 a	32	50	0-2	Samme som KRS 4.
4/8 b	32	50	0-1	Samme som KRS 4.
4/9 a	32	50	0-2	Samme som KRS 4.
4/9 b	32	50	0-1	Samme som KRS 4.
4/10 a	32	50	0-2	Samme som KRS 4.
4/10 b	32	50	0-1	Ikke 5 cm lys brun, ellers samme som KRS 4.
4/11 b	32	50	0-1	Noe sand i sedimentet, ellers samme som KRS 4.
5 a	16	40	0-2	Øverste 30 cm sort glinsende silt, lys leire i bunnen. Svak H ₂ S-lukt i toppen.
5 b	15	40	0-1	Som KRS 5a, men lysere og noe mer flis (mm størrelse). Veldig svak H ₂ S-lukt.
6 a	17	50	0-2	Øverste 1 cm lys brun, neste 20 cm mørk sort organisk. Deretter 20 cm mørk grå leire og siste 10 cm lys leire. Ikke H ₂ S-lukt.
6 b	17	50	0-1	Samme som 6 a.
7 a	44	50	0-2	Øverste 30 cm grå siltig leire (øverste mm lys brunt). Lys leire i bunnen.
7 b	44	70	0-1	Samme som 7 a.
8 a	24	30	0-2	Øverste 1 cm lys brungrå siltig. Deretter 10 cm grått sediment. Lys leire i bunnen.
8 b	24	30	0-1	Samme som 8 a.

Forklaring til ovennevnte skjema :

Parameter/Snitt :

Pb 210 : Datering

0-2 angir at prøven er tatt de 2 øverste cm i sedimentet.
2-4 angir at prøven er tatt fra 4-6 cm fra toppen av sedimentet
etc.

Vedlegg 6.2. Konsentrasjon av PAH i sedimentene

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

Navn/lokalitet : Kristiansandsfjorden
 Oppdragsnr. : 91149
 Prøver mottatt : 6.9.91
 Lab.kode : LTU 1-6
 Jobb.nr. : 91/144
 Prøvetype : Sedimenter
 Kons. i : µg/kg tørket materiale
 Dato : 25.11.91
 Analytiker : Brg

1: St.1, 0-1 cm
 2: St.2, 0-1 cm
 3: St.3, 0-1 cm
 4: St.4/1, 0-2 cm
 5: St.4/1, 2-4 cm
 6: St.4/1, 4-6 cm

Parameter/prøve	1	2	3	4	5	6
Naftalen	134	242	487	420	469	524
2-M-Naf.	97	157	277	228	260	305
1-M-Naf.	64	110	179	149	176	200
Bifenyl						
Acenaftylen	43	84	138	742	116	286
Acenaften	177	381	819	308	945	858
Dibenzofuran	56	166	323	481	349	395
Fluoren	93	251	535	481	534	574
Dibenzotiofen	50	126	332	236	230	304
Fenantren	611	1540	3570	3063	3317	3275
Antracen	195	523	1266	1115	1214	1401
2-M-Antracen	100	354	750	550	600	500
1-M-Fenantren	80	240	500	500	625	600
9-M-Antracen	90	243	350	450	600	650
Fluoranten	600	2240	5069	3952	4636	4338
Pyren	647	1693	4048	3063	3773	3443
B(a)A*	482	1180	2825	2169	2776	2941
Trif/Chry.	467	1173	2676	2148	2716	3173
B(b)fluoranten*	544	1229	3202	2607	2756	3684
B(j,k)fluoranten*	404	1090	2074	1830	1981	3236
B(e)P	501	1224	2725	2304	2756	3573
B(a)P*	478	1256	2909	2404	2984	3856
Ind. (1,2,3-cd)pyr.*	400	900	2000	1800	2100	2800
Dibenz. (a,c/a,h)ant.* 1	106	258	698	507	578	842
B(ghi)perylene	406	958	2156	1822	2153	3016
Coronen						
Dibenzopyrener*						
SUM	6825	17618	39908	33329	38644	44774
Derav KPAH(*)	2414	5913	13708	11317	13175	17359
%KPAH						
%Tørrstoff						

* markerer potensielt kreftfremkallende egenskaper overfor mennesker etter IARC (1987), dvs. tilhørende IARC's kategorier 2A+2B (sannsynlige+trolige cancerogene).
 Sum av * utgjør KPAH.

1) Bare (a,h)-isomeren.

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

Navn/lokalitet : Kristiansandsfjorden
 Oppdragsnr. : 91149
 Prøver mottatt : 6.9.91
 Lab.kode : LTU 7-12
 Jobb.nr. : 91/144
 Prøvetype : Sedimenter
 Kons. i : µg/kg tørket materiale
 Dato : 25.11.91
 Analytiker : Brg

1: St.4/1, 6-8 cm
 2: St.4/1, 8-10 cm
 3: St.4/1, 12-14 cm
 4: St.4/1, 16-18 cm
 5: St.4/2, 0-1 cm
 6: St.4/3, 0-1 cm

Parameter/prøve	1	2	3	4	5	6
Naftalen	187	123	80	113	420	206
2-M-Naf.		72	49	13	289	122
1-M-Naf.		40	28	10	189	85
Bifenyl						86
Acenaftylen		39		8	145	86
Acenaften	213	110		75	757	455
Dibenzofuran	112	34			322	164
Fluoren	153	61		13	476	276
Dibenzotiofen	194	37		24	265	207
Fenantren	940	452	69	581	2915	2028
Antracen	388	201	21	187	1111	640
2-M-Antracen	150	75	21	116	550	340
1-M-Fenantren	200	100		47	450	240
9-M-Antracen	150	50			200	450
Fluoranten	1276	629	119	416	4182	3391
Pyren	1090	539	82	94	3182	2683
B(a)A*	842	406	57	27	2393	1719
Trif/Chry.	896	479	62	18	2478	1927
B(b)fluoranten*	1002	1078	89	112	3029	3764
B(j,k)fluoranten*	866		56	30	1962	
B(e)P	930	524	36	76	2584	2050
B(a)P*	1052	478	62	53	2673	2139
Ind. (1,2,3-cd)pyr.*	900	400	130	91	2000	1744
Dibenz. (a,c/a,h)ant.* 1	217	113	24		596	476
B(ghi)perylene	810	431	150	92	2179	1727
Coronen						
Dibenzopyrener*						
SUM	12568	6471	1135	2196	35347	27005
Derav KPAH(*)	4879	2475	418	313	12653	9842
%KPAH						
%Tørrstoff						

* markerer potensielt kreftfremkallende egenskaper overfor mennesker etter IARC (1987), dvs. tilhørende IARC's kategorier 2A+2B (sannsynlige+trolige cancerogene).
 Sum av * utgjør KPAH.

1) Bare (a,h)-isomeren.

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

Navn/lokalitet : Kristiansandsfjorden
 Oppdragsnr. : 91149
 Prøver mottatt : 6.9.91
 Lab.kode : LTU 13-18
 Jobb.nr. : 91/144
 Prøvetype : Sedimenter
 Kons. i : µg/kg tørket materiale
 Dato : 25.11.91
 Analytiker : Brg

1: St.4/4, 0-1 cm
 2: St.4/5, 0-1 cm
 3: St.4/6, 0-1 cm
 4: St.4/7, 0-1 cm
 5: St.4/8, 0-1 cm
 6: St.4/9, 0-1 cm

Parameter/prøve	1	2	3	4	5	6
Naftalen	234	276	231	236	260	256
2-M-Naf.	104	163	158	160	174	159
1-M-Naf.	69	110	105	109	116	107
Bifenyl						
Acenaftylen	62	113	87	83	137	62
Acenaften	352	676	527	501	609	562
Dibenzofuran	122	242	207	186	217	225
Fluoren	186	393	357	301	367	339
Dibenzotiofen	122	262	238	207	240	235
Fenantren	1910	2713	2424	2034	2524	2390
Antracen	577	865	780	650	819	738
2-M-Antracen	323	473	438	364	465	409
1-M-Fenantren	175	279	307	219	272	249
9-M-Antracen		262	310	162	317	247
Fluoranten	4049	3930	3411	2957	3558	3739
Pyren	1570	3092	2703	2357	2816	3122
B(a)A*	1141	2091	1843	1662	2129	1957
Trif/Chry.	1247	2290	2040	1852	2467	2177
B(b)fluoranten*	3199	2814	2506	3704	3186	3959
B(j,k)fluoranten*		1770	1602		1702	
B(e)P	1359	2386	2153	2015	2565	2177
B(a)P*	1569	2569	2277	2075	2723	2395
Ind. (1,2,3-cd)pyr.*	1367	2035	1841	1717	2170	1726
Dibenz. (a,c/a,h)ant.* 1	134	557	519	476	624	437
B(ghi)perylene	1282	1976	1781	1670	2115	1739
Coronen						
Dibenzopyrener*						
SUM	21153	32337	28845	25697	32572	29406
Derav KPAH(*)	7410	11836	10588	9634	12534	10474
%KPAH						
%Tørrstoff						

* markerer potensielt kreftfremkallende egenskaper overfor mennesker etter IARC (1987), dvs. tilhørende IARC's kategorier 2A+2B (sannsynlige+trolige cancerogene).
 Sum av * utgjør KPAH.

1) Bare (a,h)-isomeren.

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

Navn/lokalitet : Kristiansandsfjorden
 Oppdragsnr. : 91149
 Prøver mottatt : 6.9.91
 Lab.kode : LTU 19-24
 Jobb.nr. : 91/144
 Prøvetype : Sedimenter
 Kons. i : µg/kg tørket materiale
 Dato : 25.11.91
 Analytiker : Brg

1: St.4/10, 0-1 cm
 2: St.4/11, 0-1 cm
 3: St.5, 0-1 cm
 4: St.6, 0-1 cm
 5: St.7, 0-1 cm
 6: St.8, 0-1 cm

Parameter/prøve	1	2	3	4	5	6
Naftalen	247	232	1619	292	70	78
2-M-Naf.	75	19	774	165	32	15
1-M-Naf.	47	43	583	109	22	16
Bifenyl						
Acenaftylen	53	24	288	48	11	10
Acenaften	275	324	3147	1012	41	54
Dibenzofuran	54	38	1187	274	20	18
Fluoren	110	88	1887	523	21	35
Dibenzotiofen	77	70	1207	276	13	21
Fenantren	1163	1107	14830	3576	214	318
Antracen	341	336	5010	1142	68	107
2-M-Antracen	493	195	2448	795	84	85
1-M-Fenantren	368	112	1833	583	58	51
9-M-Antracen			712	252		
Fluoranten	2667	2862	18490	4894	324	445
Pyren	1043	1092	14780	4029	269	375
B(a)A*	927	924	9095	3837	166	229
Trif/Chry.	1033	1045	9831	4200	199	279
B(b)fluoranten*	2231	2936	34360	7660	720	928
B(j,k)fluoranten*				3866		
B(e)P	924	1235	10050	5281	257	325
B(a)P*	1060	1452	9888	5143	250	282
Ind.(1,2,3-cd)pyr.*	1026	1331	14230	8126	425	174
Dibenz.(a,c/a,h)ant.* 1	75	112	3366	1905	33	94
B(ghi)perylene	876	1130	7565	4453	316	389
Coronen						
Dibenzopyrener*						
SUM	15165	16707	167180	62441	3613	4328
Derav KPAH(*)	5319	6755	70939	30537	1594	1707
%KPAH						
%Tørrstoff						

Anm.: Når bare B(b)flu. er oppgitt er B(j,k)flu. inkludert
 * markerer potensielt kreftfremkallende egenskaper overfor
 mennesker etter IARC (1987), dvs. tilhørende IARC's kategorier
 2A+2B (sannsynlige+trolige cancerogene).
 Sum av * utgjør KPAH.

1) Bare (a,h)-isomeren.

Vedlegg 6.3. Datering**Til****NIVA****1318109.05****Pb-210 datering af én sedimentkerne
fra Kristiansandsfjorden (KRS4)****Oktober 1991****Brøndby, oktober 1991****FORCE Institutterne****Divisionen for Isotopteknik og Analyse**
Claus Vestergaard

FORCE Institutterne, Division for Isotopteknik og Analyse har for Norsk institutt for Vannforskning (NIVA) foretaget bly-210 (^{210}Pb) datering af 1 sedimentkerne fra Kristiansandsfjorden (KRS4) udtaget af NIVA. NIVA har foretaget opskæring af kernen og bestemt tørstofindhold.

Datering

^{210}Pb isotopen, som har en halveringstid på 22.3 år, tilføres atmosfæren ved henfald af radon-222 som siver ud af jorden. Disse isotoper er en del af uran-238's henfaldskæde. ^{210}Pb i sedimentprofilet stammer dels fra atmosfærisk nedfald (unsupported ^{210}Pb) og dels fra henfald af radon i sedimentet (supported ^{210}Pb). Mængden af supported ^{210}Pb , som er uafhængigt af sedimentationen, bestemmes som det konstante ^{210}Pb indhold i de dybere lag i sedimentet, idet al unsupported ^{210}Pb er henfaldet.

Principperne for ^{210}Pb datering af sedimentkerner er nærmere beskrevet i ref. /1/. Kernen er dateret ved CRS-metoden (Constant rate of supply).

Bestemmelse af akkumulationsrater for tørstof

Fordelingen af unsupported ^{210}Pb i en sedimentkerne kan matematisk beskrives ved advektions-diffusionsligningen:

$$(1) \quad \frac{dA}{dt} = D \frac{d^2A}{dz^2} - \omega \frac{dA}{dz} - \lambda A$$

hvor

- A = koncentration af ^{210}Pb (dpm/g)
- D = blandingskoefficient ($\text{cm}^2/\text{år}$)
- z = dybde fra overfladen (cm)
- ω = liniær akkumulationsrate ($\text{cm}/\text{år}$)
- λ = henfaldskonstanten for ^{210}Pb (år^{-1})
- t = tiden (år)

Denne ligning løses idet man forudsætter stationære sedimentationsforhold ($dA/dt = 0$). Blandingsintensiteten D antages at følge en halv gausisk fordeling, ref. /2/:

$$(2) \quad D = D_0 e^{-\frac{z^2}{2\sigma^2}}$$

hvor D_0 er blandingsintensiteten i sedimentoverfladen og σ er den effektive blandingsdybde. Blandingsparametrene er fundet ved at optimere løsningen af ligning (1) i forhold til den målte ^{210}Pb profil.

Resultat

Sedimentets alder som funktion af dybden under sedimentoverfladen er vist i bilag 1.

I bilag 1 er endvidere vist dels de målte koncentrationer af ^{210}Pb og dels den optimerede løsning af ligning (1). Løsningen af ligning (1) er baseret på de 5 øverste målinger. Følgende parametre er bestemt for kernen.

Kristianssandsfjorden, KRS4

Akkumulationsrate	: 0,030 g/cm ² /år
Lineær akkumulationsrate, ω	: 0,069 cm/år
Blandingskoefficient, D_0	: 98 cm ² /år
Effektiv blandingsdybde, σ	: 1,3 cm

I bilag 2 er vist de benyttede data ved datering.

Kommentarer

Overensstemmelsen mellem de målte værdier og den tilpassede model er god, og dateringen må anses for at være pålidelig.

Det skal dog påpeges, at opløsningen af den opskårne kerne ikke er optimal. For at kunne identificere f.eks. ændringer i sedimentationsforholdene bør sedimentkerner under normale forhold skæres i skiver af maksimalt 1 cm's tykkelse.

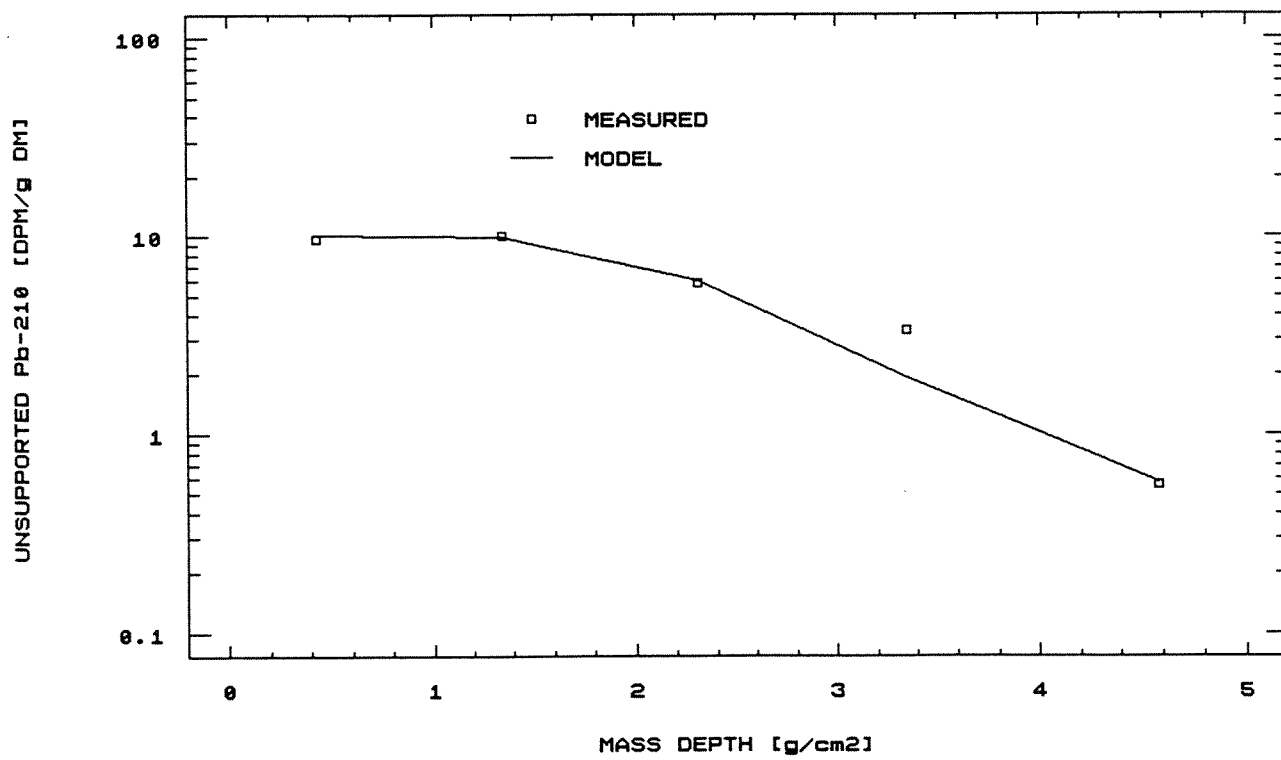
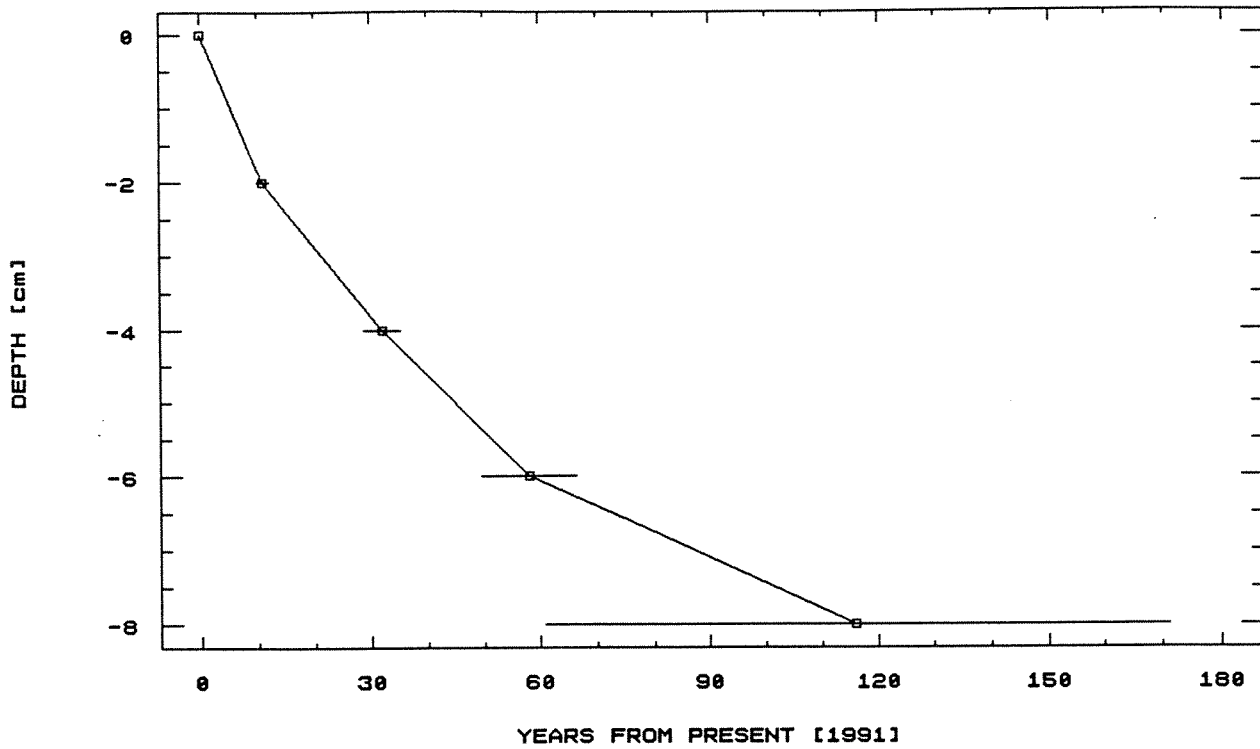
Referencer

- /1/ Pheiffer Madsen, Poul and Sørensen, Jytte
Validation of the Lead-210 Dating Method.
J. Radioanal. Chem. 54 (1979) pp. 39-48

- /2/ Christensen, Erik R.
A Model for Radionuclides in Sediment Influenced by Mixing
and Compaction.
J. of Geophysical Research 87 (1982) pp. 566-572

KRISTIANSANDSFJORDEN

KRS4



SAG NR 1318109.05
 DATO 2. okt. 1991
 BETEGNELSE KRISTIANSANDSFJORDEN, KRS4
 OPERATØR JS

I	T	B	TS	GL	TPB	STPB	TRV	TV	MD	LD	UPB	SUPB
cm	cm	cm	% vv	% ts	dpm/g	dpm/g	g/cm ³	g/cm ²	g/cm ²	cm	dpm/g	dpm/g
1	0	2	34.43	IM	11.58	0.35	0.434	0.87	0.43	1.00	9.76	0.35
2	2	4	37.16	IM	11.86	0.36	0.478	0.96	1.35	3.00	10.04	0.36
3	4	6	37.46	IM	7.59	0.26	0.483	0.97	2.31	5.00	5.77	0.26
4	6	8	41.91	IM	5.17	0.19	0.560	1.12	3.35	7.00	3.35	0.20
5	8	10	47.97	IM	2.38	0.08	0.674	1.35	4.58	9.00	0.56	0.09
6	10	12	51.50	IM	IM	IM	0.745	1.49	6.00	11.00	IM	IM
7	12	14	53.16	IM	1.87	0.06	0.781	1.56	7.53	13.00	0.05	0.08
8	14	16	59.66	IM	IM	IM	0.929	1.86	9.24	15.00	IM	IM
9	16	18	66.15	IM	1.33	0.05	1.097	2.19	11.26	17.00	-0.49	0.07
10	18	20	67.45	IM	IM	IM	1.133	2.27	13.49	19.00	IM	IM
11	20	22	68.87	IM	1.73	0.06	1.174	2.35	15.80	21.00	-0.09	0.08
12	22	24	69.30	IM	IM	IM	1.186	2.37	18.16	23.00	IM	IM
13	24	26	69.60	IM	1.85	0.09	1.195	2.39	20.54	25.00	0.03	0.10
14	26	28	IM	IM	IM	IM	IM	IM	IM	27.00	IM	IM
15	28	30	IM	IM	IM	IM	IM	IM	IM	29.00	IM	IM
16	30	32	IM	IM	IM	IM	IM	IM	IM	31.00	IM	IM
17	32	34	IM	IM	IM	IM	IM	IM	IM	33.00	IM	IM
18	34	36	IM	IM	IM	IM	IM	IM	IM	35.00	IM	IM
19	36	38	IM	IM	IM	IM	IM	IM	IM	37.00	IM	IM
20	38	40	IM	IM	IM	IM	IM	IM	IM	39.00	IM	IM

ANTAL LINIER = 6. PRØVE INTERVAL = 2.00 CM

SPB = 1.82 DPM/G

SSPB = 0.05 DPM/G

PRØVETAGNING = 1991.

BLANDINGSDYBDE = 1.30 CM

BLANDINGSINT. = 98.00 CM²/YEAR

SEDIMENTATIONSRATE = 0.030 G/CM²/YEAR

STANDARDAFVIGELSE = 0.008 G/CM²/YEAR

IM : IKKE MÅLT

DPM : DISINTEGRATIONER/MINUT

I : INDEX

T, B: DYBDE TOP OG BUND

TS : TØRSTOF

GL : GLØDETAB

TPB : TOTAL PB-210

STPB : STANDARDAFVIGELSE PÅ TPB

TRV : TØR RUMVÆGT

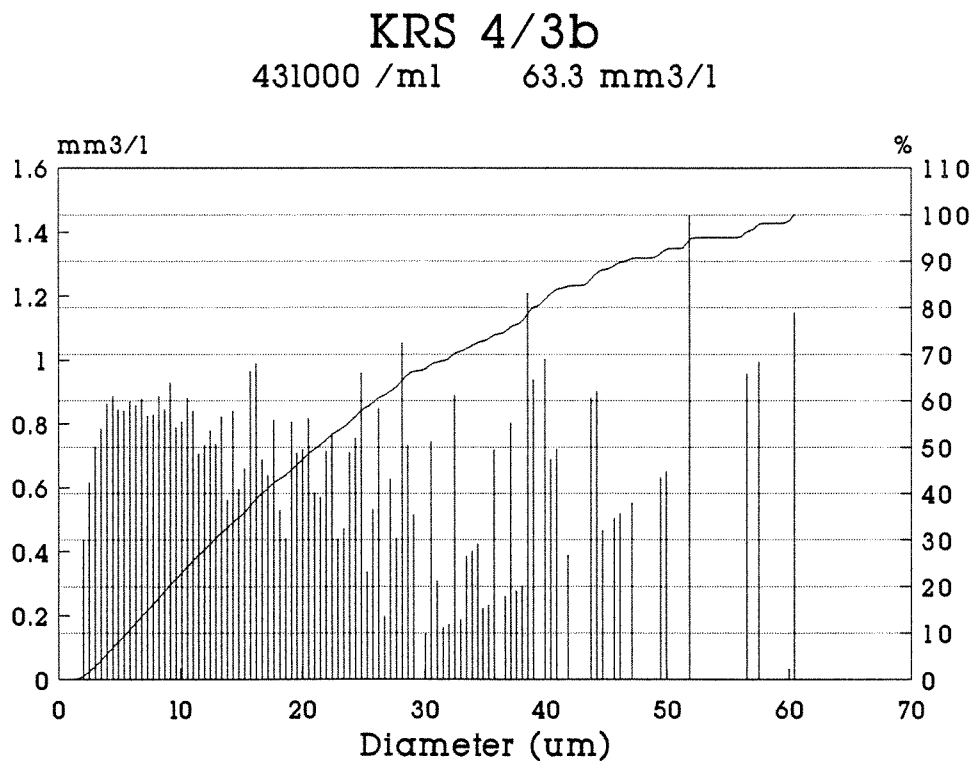
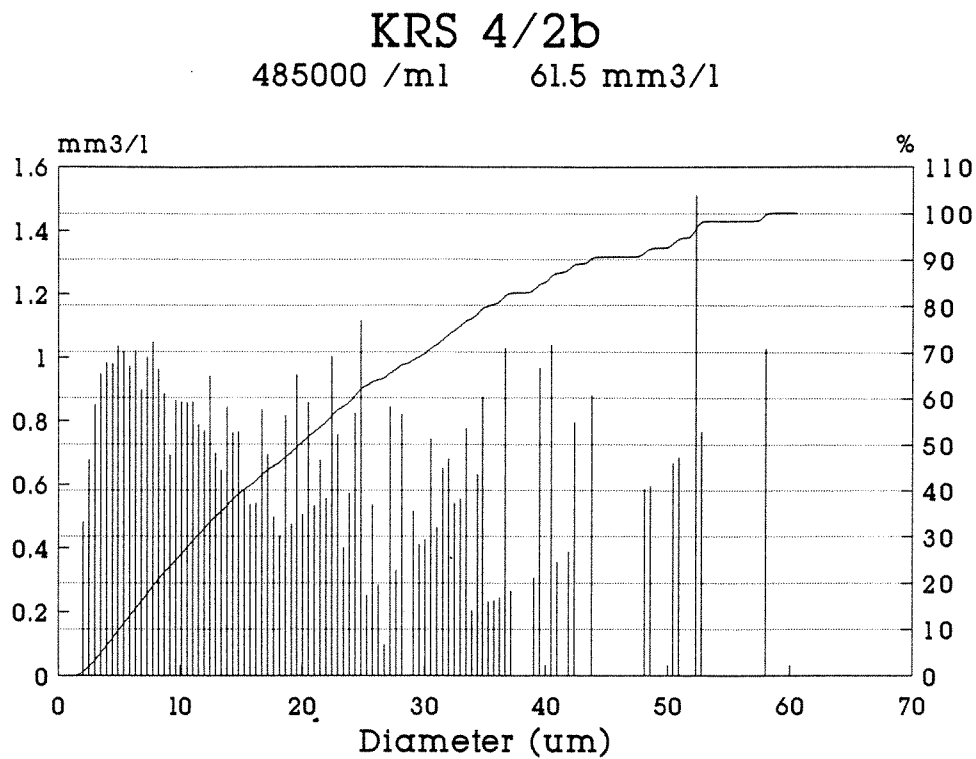
TV : TØR VÆGT

MD : MASSE DYBDE

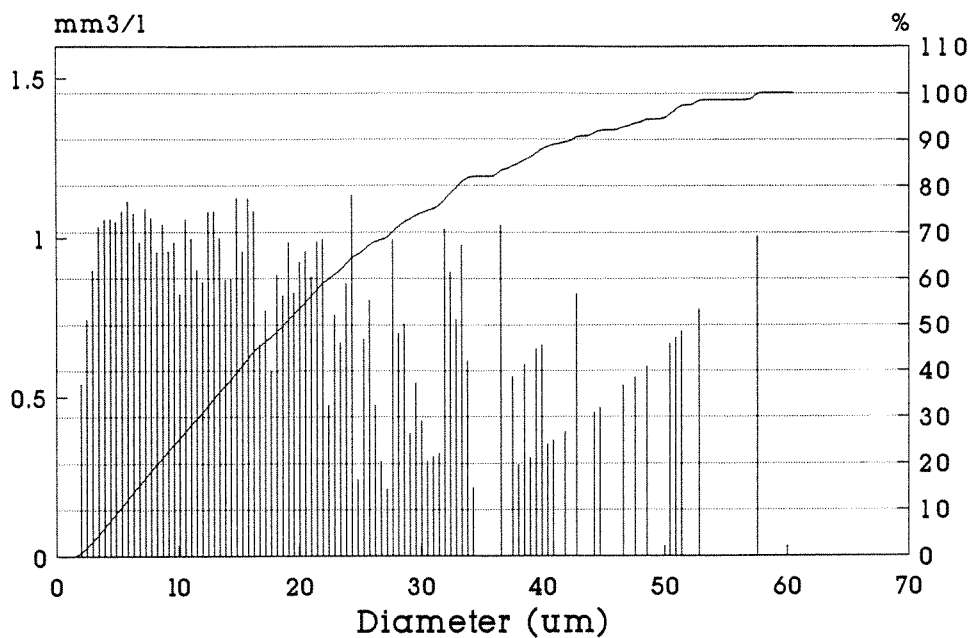
LD : LINIÆR DYBDE

UPB : UNSUPPORTED PB-210

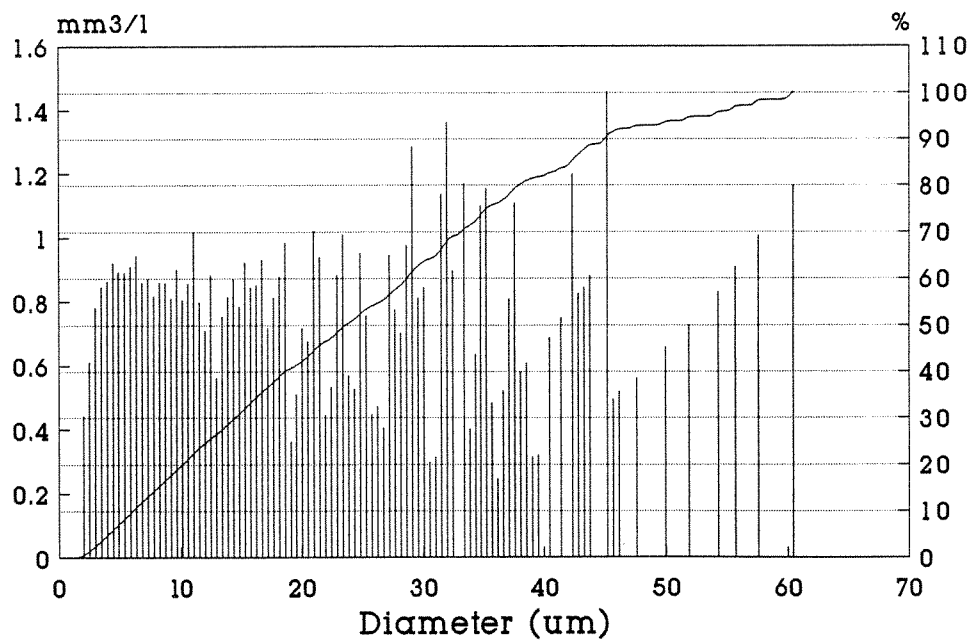
SUPB : STANDARDAFVIGELSE PÅ UPB

Vedlegg 6.4. Kornfordeling (2-63 μm) i parallelle prøver fra stasjon 4

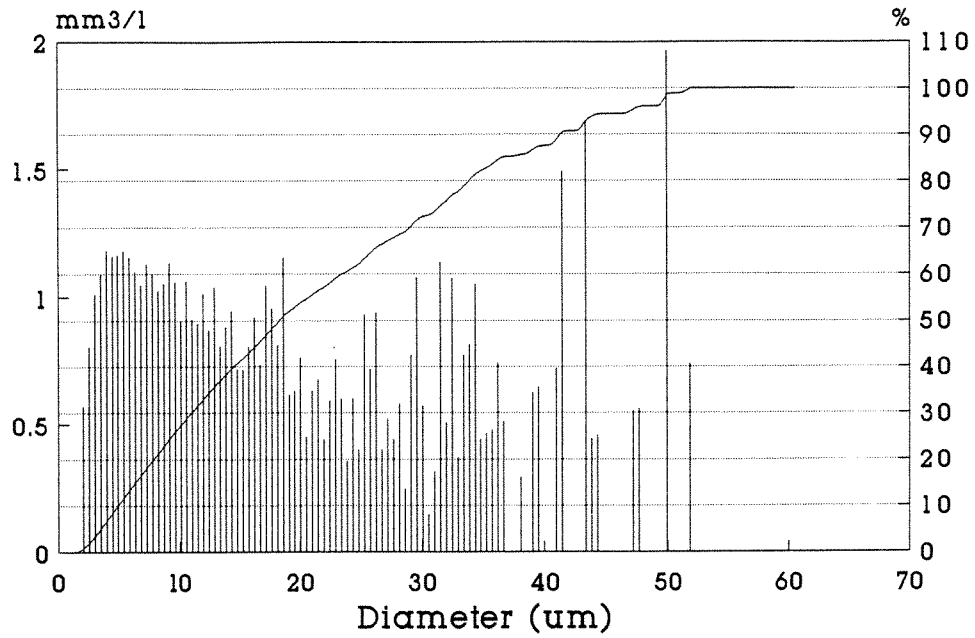
KRS 4/4b
533100 /ml 69.1 mm³/l



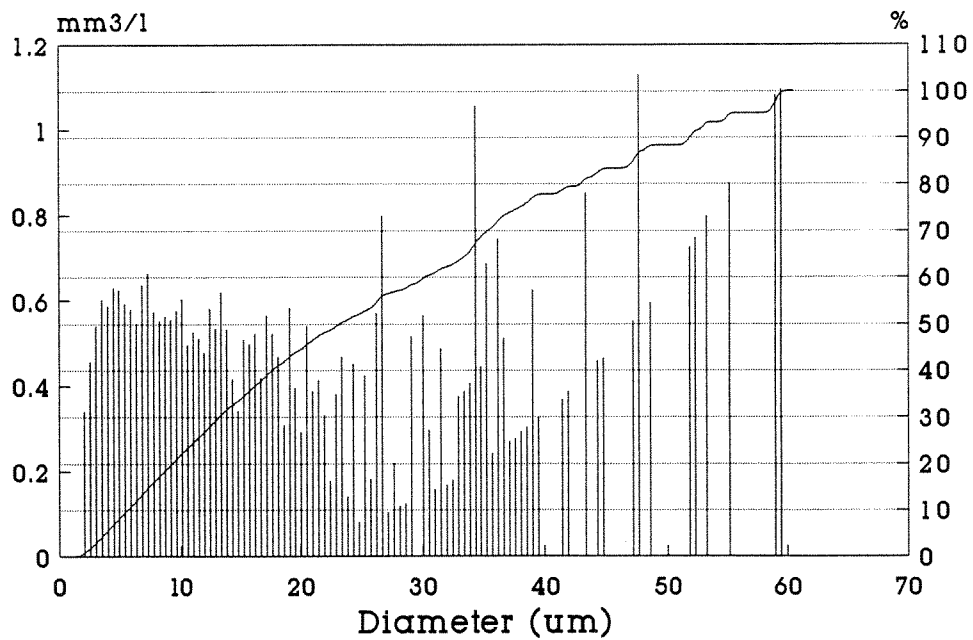
KRS 4/5b
447000 /ml 74.4 mm³/l



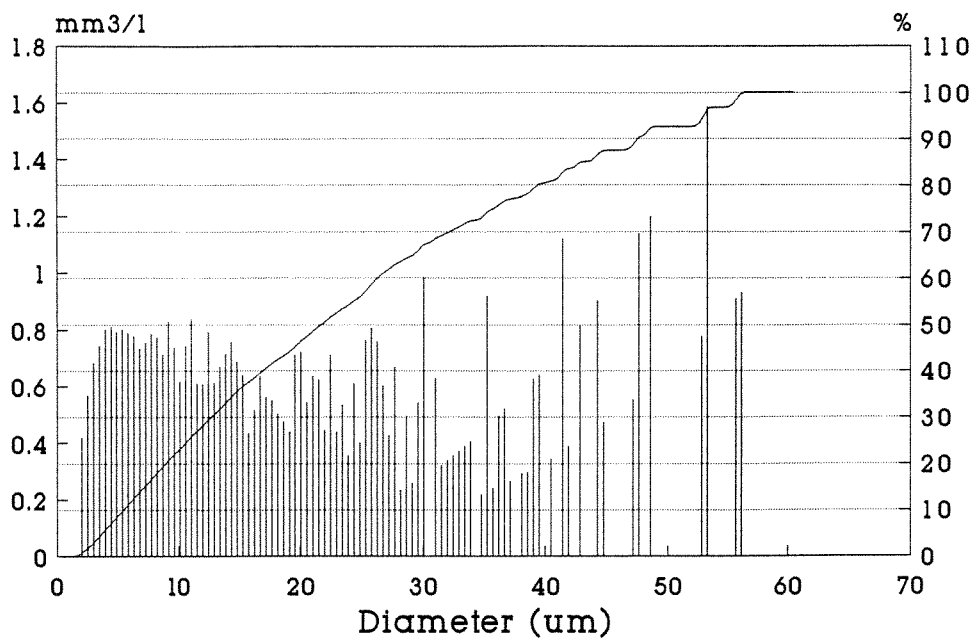
KRS 4/6b
576000 /ml 68.9 mm³/l



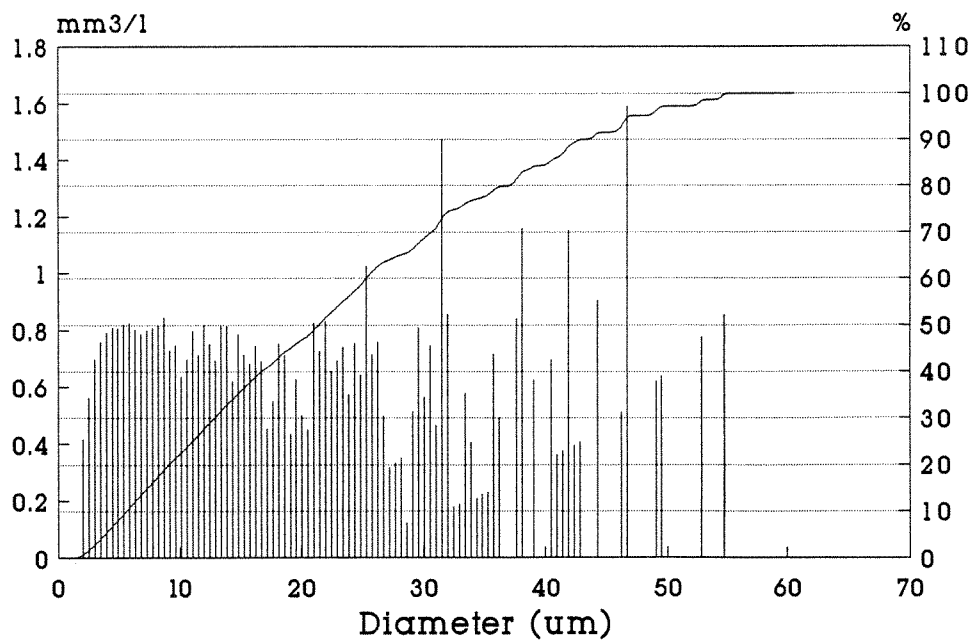
KRS 4/7b
317600 /ml 45.7 mm³/l



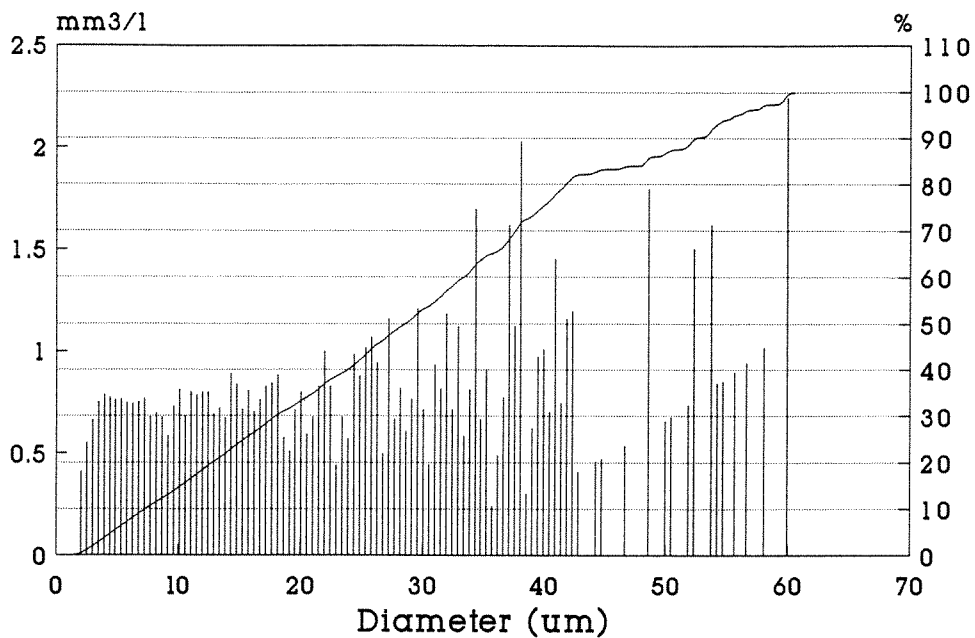
KRS 4/8b
402600 /ml 56.6 mm³/l



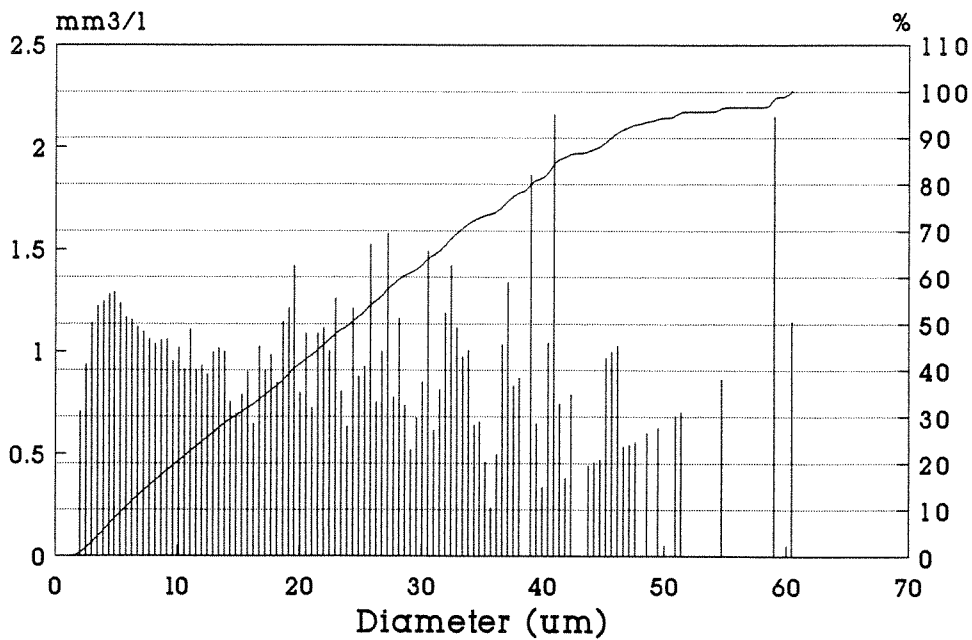
KRS 4/9b
403900 /ml 59.4 mm³/l



KRS 4/10b
401000 /ml 85.4 mm³/l



KRS 4/11b
662000 /ml 96.0 mm³/l



Norsk institutt for vannforskning  NIVA

Postboks 69 Korsvoll, 0808 Oslo
ISBN 82-577-2134-4